



Practitioner's Docket No. 1576.77

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Hiroshi SUZUKI et al.

Application No.: 09/331,829

Group No.: 1712

Filed: June 23, 1999

Examiner: R. Sellers

For: CURATIVES FOR EPOXY RESIN, CURING ACCELERATOR, AND EPOXY RESIN COMPOSITION

25
9/30/02
10

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: Japan

Application Number: JP1997-177468

Filing Date: 07/02/1997

RECEIVED

SEP 30 2002

TC 1700

Date: 9/24/02

Reg. No.: 40,693

Tel. No.: 727-538-3800

Customer No.: 24040



Signature of Practitioner

Dennis G. LaPointe

Mason & Associates, P.A.

17757 US Hwy. 19 North

Suite 500

Clearwater, FL 33764

CERTIFICATION UNDER 37 C.F.R. §§ 1.8(a) and 1.10*

(When using Express Mail, the Express Mail label number is *mandatory*;
Express Mail certification is optional.)

I hereby certify that, on the date shown below, this correspondence is being:

MAILING

G deposited with the United States Postal Service in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, Washington D.C. 20231
37 C.F.R. § 1.8(a)

___ with sufficient postage as first class mail.

37 C.F.R. § 1.10*

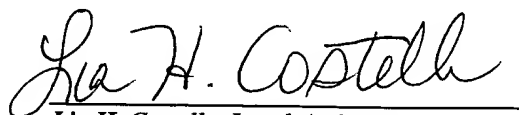
XX as "Express Mail Post Office to Addressee"

Mailing Label No. **EV 032342465 US**

TRANSMISSION

XX DUPLICATE COPY VIA facsimile transmitted to the Patent and Trademark Office, (703) 872-9311.

Date: September 24, 2002


Lia H. Costello, Legal Assistant



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1997年 7月 2日

出 願 番 号

Application Number:

平成 9年特許願第177468号

[ST.10/C]:

[JP1997-177468]

出 願 人

Applicant(s):

日本曹達株式会社

RECEIVED

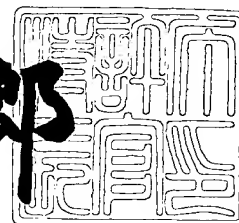
SEP 30 2002

TC 1700

2002年 9月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3068188

【書類名】 特許願

【整理番号】 97E30

【提出日】 平成 9年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 39/15

【発明の名称】 エポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
機能製品研究所内

【氏名】 鈴木 啓之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
機能製品研究所内

【氏名】 阿部 悟

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代表者】 槻橋 民普

【代理人】

【識別番号】 100107984

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣田 雅紀

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 9年特許願第 22040号

【出願日】 平成 9年 1月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700920

【プルーフの要否】 要

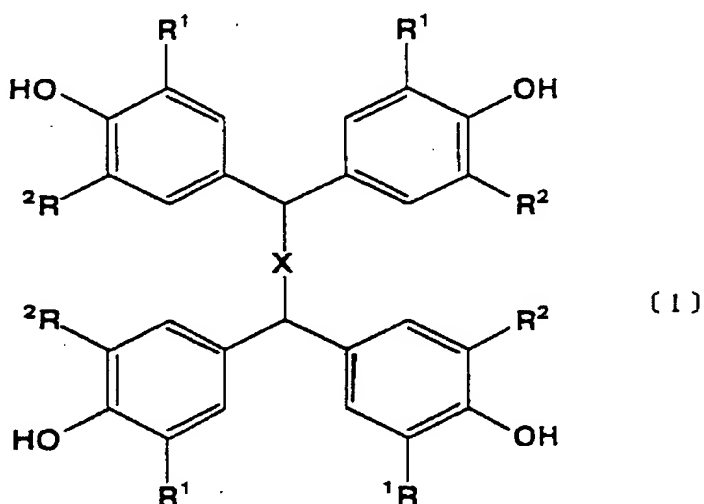
【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系宿主化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させるイミダゾール系化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤。

【化1】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、 R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。)

【請求項2】 一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系宿主化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速度を進めるイミダゾール系化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化促進剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤に係り、特にエポキシ樹脂を硬化させる化合物及びエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速

度を進める化合物を常温下で安定にエポキシ樹脂中に存在させることが可能であり、（１）エポキシ樹脂組成物の可使時間を延長できる利点及び（２）従来の硬化剤及び硬化促進剤の昇華性、分解性などを改善できる特徴があり、特にエポキシ系接着剤などの硬化剤及び硬化促進剤として利用するのに極めて好適なエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、優れた耐薬品性、耐腐食性、機械特性、熱特性、種々の基材に対する優れた接着性、電気特性、環境を選ばない作業性などを特徴としており、接着剤、塗料、電気金属材料、複合材料などに広く用いられている。エポキシ樹脂中のエポキシ基は、歪みの大きい反応性にとんだ官能基であり、酸、塩基のいずれとも反応し、この高い反応性を利用してエポキシ樹脂を硬化し、3次元化する。エポキシ樹脂組成物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシプレポリマーと硬化剤の組み合わせからなり、更に用途に応じて硬化促進剤、変成剤、充填剤などを添加することが多い。硬化した樹脂の性状は硬化剤によって大きく左右されることが知られており、これまで種々の硬化剤が工業用途に用いられている。エポキシ樹脂組成物は、その使用方法によって1液型と2液型とに大別することができ、前者の1液型は組成物そのものを加熱、加圧、放置するなどして硬化させることのできるものである。一方2液型は、主剤と硬化剤もしくは硬化促進剤とを使用時に混合した後、この混合物を加熱、加圧、放置するなどして硬化させることのできるものである。エポキシ樹脂組成物は通常2液型であり、この2液型は作業面から見ると手数がかかり非効率的であるものの、硬化物の強度、熱特性、電気特性等に於いて優れている面も多いため、電気部品や自動車、航空機分野において広く利用されている。しかしながら、前記2液型においては、（１）可使時間、即ち硬化させるために調製した組成物が使用できる状態を維持する時間が短く、調製により一部反応が始まり、系の粘度が上昇し、作業性が低下する、（２）配合ミスや調製の不完全さにより物性が低下するなどの問題があり、1液型の潜在性硬化剤及び硬化促進剤が望まれている。潜在性硬化剤及び硬化促進剤とは、樹脂に配合した硬化剤及び硬化促進剤が室温では安定で

あり、熱などの作用によって硬化反応を引き起こすものである。硬化反応の開始には、熱、光、圧力等の作用が考えられるが、熱が多く使われている。硬化剤及び硬化促進剤の安定化として、マイクロカプセルが使用されるが、機械強度が無く樹脂組成物を調整するためのブレンドに耐えられない等、安定性の点で問題があった。

【0003】

【発明が解決すべき課題】

本発明は、このような事情のもとで、硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の昇華性、分解性を改善し、エポキシ樹脂に混合した場合、硬化反応の制御において極めて重要な熱安定性が大幅に改善され、可使時間が延長されるなど、作業効率を向上させることができるエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の問題点を解決すべく鋭意研究をした結果、エポキシ樹脂用硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤を特定のテトラキスフェノール系宿主化合物で包接することにより、硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤のエポキシ樹脂組成物中での熱安定性を向上させ、可使時間を大幅に延長できることを見出し、本発明を完成した。

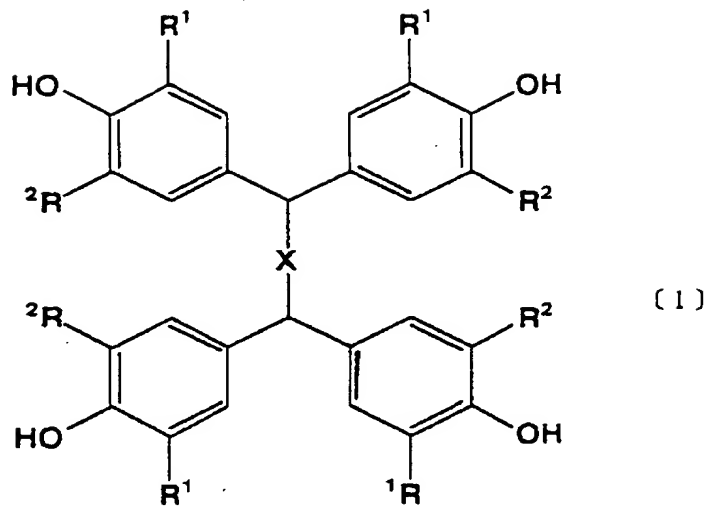
【0005】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系宿主化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させるイミダゾール系化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤、

【0006】

【化2】



【0007】

(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、 R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。) または一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系ホスト化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速度を進めるイミダゾール系化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化促進剤である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において用いられるエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物及びエポキシ樹脂用の硬化促進剤については、イミダゾール系に属するものであれば特に制限はなく、従来のエポキシ樹脂の硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤として慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0009】

イミダゾール系の硬化剤及び硬化促進剤としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-

n-プロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシル-1H-イミダゾール、2-ヘプタデシル-1H-イミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、4-メチル-2-フェニル-1H-イミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどが挙げられる。

【0010】

本発明において、これらのイミダゾール系化合物を包接するのに用いられる特定のテトラキスフェノール系宿主化合物は一般式〔1〕で表される化合物であり、式中、 R^1 、 R^2 は、互いに同一又は相異なってもよく、例えば、水酸基、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の低級アルキル基、ハロゲン原子や低級アルキル基等で置換されていてもよいフェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基等の低級アルコキシ基等を挙げることができる。

【0011】

本発明で使用されるテトラキスフェノール系宿主化合物としての具体的な例として、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラ

キス (3-クロロ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2
 , 2-テトラキス (3-ブromo-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン
 、1, 1, 2, 2-テトラキス (3-メトキシ-5-メチル-4-ヒドロキシフ
 ェニル) エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス (3-tert-ブチル-5-メチル-
 4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス (3-クロロ-
 5-ブromo-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス (3-
 クロロ-5-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2, 2-
 テトラキス [(4-ヒドロキシ-3-フェニル) フェニル] エタン、1, 1,
 3, 3-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テ
 トラキス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-
 テトラキス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1,
 3, 3-テトラキス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1
 , 3, 3-テトラキス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン
 、1, 1, 3, 3-テトラキス (3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパ
 ン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル
) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェ
 ニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3, 5-ジフェニル-4-ヒド
 ロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3-メトキシ-4-
 ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3, 5-ジメト
 キシ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3-
 tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス
 (3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 4,
 4-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキ
 ス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキ
 ス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テ
 トラキス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テ
 トラキス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4,
 4-テトラキス (3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4
 , 4-テトラキス (3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1

、1, 4, 4-テトラキス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン等を例示することができる。これらのテトラキスフェノール系ホスト化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】

ゲスト化合物であるイミダゾール系化合物が液体の場合には、例えば前記のテトラキスフェノール系ホスト化合物を、ゲスト化合物に直接加えて反応させることにより、ゲスト化合物が固体の場合にはゲスト化合物の含有液中に入れて反応させることにより、若しくは固体であるゲスト化合物と粉末ホスト化合物とを直接に固相反応させることにより、イミダゾール系化合物をゲスト化合物とする包接化合物が高選択率及び高収率で生成される。本発明の包接化合物は、ホスト分子の作る結晶格子空孔内にゲスト分子が入り込むことにより生成する。従って、どの化合物がゲストとして取り込まれやすいか否かは、ゲスト分子の大きさ、立体、極性、溶解度などに支配される。

【0013】

本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤が適用できる未硬化エポキシ樹脂としては公知のもの、例えばビスフェノールA-エピクロルヒドリン樹脂、多官能エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂など、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するものを挙げることができる。

【0014】

本発明のイミダゾール系化合物を含有する包接化合物からなるエポキシ樹脂用硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤を、前記の未硬化エポキシ樹脂に配合した場合、硬化反応の制御において極めて重要な熱安定性が、該硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤中のゲスト化合物のみを配合した場合と比べて著しく改善される。本発明のエポキシ樹脂用硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤はゲスト

化合物の放出が容易であり、この硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を配合した未硬化エポキシ樹脂は、常温下では極めて安定であるが、ある中温以上の一定温度に加熱するのみで硬化し、迅速に所望の硬化物を与える。本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化させる用途、例えば、エポキシ樹脂系接着剤、半導体封止材、プリント配線板用積層板、ワニス、粉体塗料、注型材料、インク等の用途に好適に使用することができる。

【0015】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0016】

実施例1（包接化合物の製造）

第1表に示す種類の1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）エタン（ホスト化合物）及びイミダゾール系化合物（ゲスト化合物）を用いて、包接化合物を製造した。硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤であるイミダゾール系化合物が液体の場合には、それら10.00重量部にホスト化合物1.000重量部を加えて、25～100℃で1～120分攪拌した後、1～48時間放置して結晶を析出させた。一方、硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤が液体であっても取り扱い難いものや固体の場合は、メタノール、酢酸エチル、ベンゼン、キシレンの何れかの有機溶媒に硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を溶解し、これにホスト化合物を該硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤に対して、0.1～等モルの割合で加えて、室温～100℃で1～120分攪拌した後、1～48時間放置して結晶を析出させた。これらの析出物を濾別した後、室温～80℃で真空乾燥し、本発明の包接化合物を得た。この結果を表1に示す。なお、実施例で得られた試料1～7は、すべて、IRスペクトル、NMRスペクトル、熱分析（TG-DTA、DSC）、X線回折等の分析手段により、目的とする包接化合物であることを確認した。また、表における略号は次を意味する。

【0017】

(イミダゾール系化合物)

I Z : イミダゾール

1 B 2 M Z : 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール

2 E 4 M Z : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

2 P Z : 2-フェニル-1H-イミダゾール

(ホスト化合物)

T E P : 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

T E O C : 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン

T D O C : 1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン

【0018】

【表1】

試料	ホスト化合物	ゲスト化合物	熱分析(TG-DTA)測定結果		
			ゲスト/ホスト (モル比)	ゲスト融点 (℃)	ゲスト再放出 温度(℃)
1	T E P	I Z	1.6	88	104
2	"	1 B 2 M Z	2.0	—	200
3	"	2 E 4 M Z	2.0	47~54	187
4	"	2 P Z	2.0	163~182	230
5	T E O C	1 B 2 M Z	4.0	—	94
6	"	2 E 4 M Z	1.3	47~54	166
7	T D O C	1 B 2 M Z	0.5	—	181

【0019】

実施例2

未硬化エポキシ樹脂(U V R-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)

10.0重量部に対して1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(1 B 2 M Z)

0.40重量部を添加し、一方、未硬化エポキシ樹脂(U V R-6410、ユニ

オンカーバイド社製、商品名) 10.0重量部に対して1B2MZの包接化合物0.87重量部(1B2MZ 0.40重量部、ホスト化合物1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン0.47重量部)を添加し、それぞれ5分間十分均一になるように室温下で攪拌した。調製されたそれぞれのエポキシ樹脂組成物の硬化反応開始温度を、示差走査熱量測定(DSC)によって硬化反応に基づく発熱を観測することにより求めた。それぞれの樹脂組成物を30ml/分の窒素気流下、5℃/分の昇温速度下で加熱したところ、1B2MZを添加した樹脂組成物の硬化開始温度は71℃であり、反応熱のピークは135℃であった。一方、1B2MZの包接化合物を添加した樹脂組成物の硬化開始温度は120℃であり、反応熱のピークは131℃であった。

【0020】

実施例3

未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)10.0重量部に対して2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)0.40重量部を添加し、一方、未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)10.0重量部に対して2E4MZの包接化合物1.14重量部(2E4MZ 0.40重量部、ホスト化合物1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン0.74重量部)を添加し、それぞれ5分間十分均一になるように室温下で攪拌した。調製されたそれぞれのエポキシ樹脂組成物の硬化反応開始温度を、示差走査熱量測定(DSC)によって硬化反応に基づく発熱を観測することにより求めた。それぞれの樹脂組成物を30ml/分の窒素気流下、5℃/分の昇温速度下で加熱したところ、2E4MZを添加した樹脂組成物の硬化開始温度は79℃であり、反応熱のピークは114℃であった。一方、2E4MZの包接化合物を添加した樹脂組成物の硬化開始温度は113℃であり、反応熱のピークは134℃であった。

【0021】

実施例4

未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)10.0重量部に対して2-フェニル-1H-イミダゾール(2PZ)0.40

重量部を添加し、一方、未硬化エポキシ樹脂（UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名）10.0重量部に対して2PZの包接化合物1.51重量部（2PZ 0.40重量部、ホスト化合物1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン1.11重量部）を添加し、それぞれ5分間十分均一になるように室温下で攪拌した。調製されたそれぞれのエポキシ樹脂組成物の硬化反応開始温度を、示差走査熱量測定（DSC）によって硬化反応に基づく発熱を観測することにより求めた。それぞれの樹脂組成物を30ml/分の窒素気流下、5℃/分の昇温速度下で加熱したところ、2PZを添加した樹脂組成物の硬化開始温度は80℃であり、反応熱のピークは132℃であった。一方、2PZの包接化合物を添加した樹脂組成物の硬化開始温度は100℃であり、反応熱のピークは127℃であった。

【0022】

実施例 5

未硬化エポキシ樹脂（UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名）10.0重量部に対して1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（1B2MZ）0.40重量部を添加し、一方、未硬化エポキシ樹脂（UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名）10.0重量部に対して1B2MZの包接化合物0.66重量部（1B2MZ 0.40重量部、ホスト化合物1, 1, 2, 2-テトラキス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）エタン0.26重量部）を添加し、それぞれ5分間十分均一になるように室温下で攪拌した。調製されたそれぞれのエポキシ樹脂組成物の硬化反応開始温度を、示差走査熱量測定（DSC）によって硬化反応に基づく発熱を観測することにより求めた。それぞれの樹脂組成物を30ml/分の窒素気流下、5℃/分の昇温速度下で加熱したところ、1B2MZを添加した樹脂組成物の硬化開始温度は71℃であり、反応熱のピークは135℃であった。一方、1B2MZの包接化合物を添加した樹脂組成物の硬化開始温度は109℃であり、反応熱のピークは117℃であった。

【0023】

実施例 6

未硬化エポキシ樹脂（UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名）

10.0重量部に対して1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(1B2MZ) 0.40重量部を添加し、一方、未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名) 10.0重量部に対して1B2MZの包接化合物 2.77重量部(1B2MZ 0.40重量部、ホスト化合物1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン 2.37重量部)を添加し、それぞれ5分間十分均一になるように室温下で攪拌した。調製されたそれぞれのエポキシ樹脂組成物の硬化反応開始温度を、示差走査熱量測定(DSC)によって硬化反応に基づく発熱を観測することにより求めた。それぞれの樹脂組成物を30ml/分の窒素気流下、5℃/分の昇温速度下で加熱したところ、1B2MZを添加した樹脂組成物の硬化開始温度は71℃であり、反応熱のピークは135℃であった。一方、1B2MZの包接化合物を添加した樹脂組成物の硬化開始温度は99℃であり、反応熱のピークは122℃であった。

【0024】

実施例7

未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名) 100重量部に、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(1B2MZ) 4.0重量部を配合したエポキシ樹脂組成物の可使時間と、未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名) 100重量部に対して1B2MZの包接化合物(粒径74 μ m以下) 8.7重量部(1B2MZ 4.0重量部、ホスト化合物1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン 4.7重量部)を配合したエポキシ樹脂組成物の可使時間の相異を、それぞれのエポキシ樹脂組成物の経時による粘度変化を測定することにより求めた。粘度測定は、JISK-6833-1994に準じ、B8R型回転粘度計(東京計器製、ローター番号No. 6)を用い、各試験サンプルをネジ口瓶5V-100(日電理化硝子製)に入れて25℃下で行った。結果を表2に示す。可使時間を粘度が初期粘度の2倍になるまでの時間とした場合、1B2MZを配合したエポキシ樹脂組成物の可使時間は10時間であり、1B2MZの包接化合物を配合した可使時間は約40時間となる。これにより、包接化合物を配合することにより、可使時間が4倍程度延長できることが分かった。

【0025】

【表2】

時間 [hr]	1B2MZ配合	1B2MZ包接化合物配合
	樹脂の粘度 (cp/25℃)	樹脂の粘度 (cp/25℃)
0	10200	17280
1	10200	
2	10680	17280
4	12400	17400
6	14800	17400
8	16680	17400
10	20400	
18	120000	
20		21680
22		
24		23720
26		
42		
44		38900

【0026】

【発明の効果】

本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤は、通常エポキシ樹脂に用いられる硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤をテトラキスフェノール系ホスト化合物で包接したものであって、硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の昇華性、分解性を改善し、エポキシ樹脂に混合した場合、硬化反応の制御において極めて重要な熱安定性が大幅に改善され、またそれによって可使時間を延長できるなど、作業効率を向上させることができ、しかもマイクロカプセル化したものに比べ機械強度及びガス放出性に優れており、エポキシ樹脂組成物に好適に用いられる。さらに、本発明は、エポキシ樹脂に限らず主剤と副剤の混合により硬化を開始するような2液型熱硬化性樹脂組成物、例えばウレタン樹脂、シリコン樹脂等にも応用が可能である。

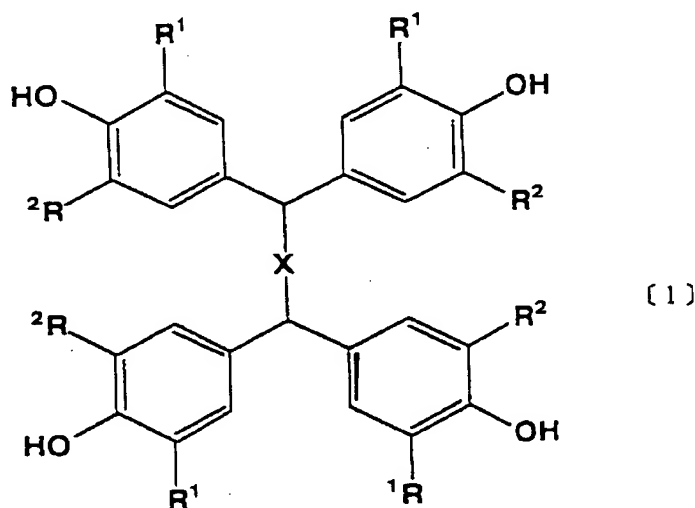
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の昇華性、分解性を改善し、エポキシ樹脂に混合した場合、硬化反応の制御において極めて重要な熱安定性が大幅に改善され、可使時間が延長されるなど、作業効率を向上させることができるエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系ホスト化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤及び、硬化速度を進める化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化促進剤。

【化1】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、 R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。)

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004307
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100107984
【住所又は居所】 東京都中央区八丁堀4丁目13番5号 幸ビル7階
廣田特許事務所
【氏名又は名称】 廣田 雅紀

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004307]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名 日本曹達株式会社